

## Chemie der Geruchsstoffe

Die menschliche Geruchswahrnehmung ist stark individuell geprägt und beim Auftreten von Gerüchen im Trink- oder Abwasser oft von negativen Reaktionen begleitet. Geruchsstoffe besitzen spezifische Eigenschaften, darunter eine mehr oder weniger stark ausgeprägte Flüchtigkeit sowie eben die Fähigkeit, die Geruchssinneszellen zu aktivieren. Kenntnisse über diese Eigenschaften, welche abhängig sind von der Molekülstruktur und den vorherrschenden Umgebungsbedingungen, sowie über die Bildungspfade von Gerüchen helfen bei der zielgerichteten Analyse und der Lösung des Geruchsproblems.



Abb. 5 Geruchsstoffanalyse am Sniff-Port.



Andreas Peter

### Chimie des composés aromatiques

La perception humaine des odeurs par l'être humain est très individuelle. Dans le cas de l'eau potable ou des eaux usées, elle s'accompagne souvent de réactions psychologiques négatives. Les composés aromatiques se distinguent notamment par une volatilité plus ou moins grande et par leur faculté d'activer les récepteurs olfactifs. En étudiant ces propriétés, qui dépendent de la structure moléculaire et des conditions environnantes, ainsi que la formation des odeurs, il est possible d'orienter les analyses visant à résoudre le problème des odeurs.

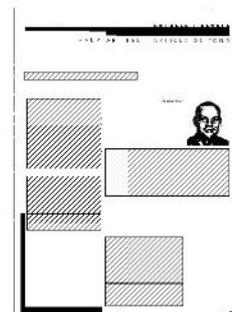
### Chemistry of Odorous Substances

Odors in drinking and waste water often provoke consumer complaints. Odor compounds exhibit specific properties such as volatility and the ability to interact with the receptor cells in the nasal cavity, which both are strongly dependent on the molecular structure and the environmental condi-

tions. Knowledge on these properties and on possible building paths help in the process of solving the odor problem.

### 1. Einleitung

Unangenehme Gerüche sind eine grosse Herausforderung für die Betreiber von Kläranlagen oder Wasserversorgungen. Die Reaktionen in der Bevölkerung reichen von Unmut über die geruchliche Belästigung bis hin zu tiefer Besorgnis, dass der Konsum von «stinkendem» Trinkwasser gesundheitsschädlich sein könnte. Um diesen Problemen zu be-



---

gegen, braucht es massgeschneiderte Lösungen auf *Prozessebene*. Voraussetzung dafür ist allerdings die Identifikation der verantwortlichen Geruchsstoffe und – wenn möglich – auch deren Quantifizierung.

Leider sind Gerüche aber nur *schwer messbar*, weil:

- die Geruchswahrnehmung *sehr subjektiv* ist (sowohl in Bezug auf die Konzentrationen als auch in Bezug auf die Beschreibung des Geruchs).
- selten ein Geruchsstoff alleine auftritt, sondern häufig *komplexe Mischungen* davon.
- eine hochentwickelte Analytik benötigt wird. Häufig sind Geruchsstoffe nur in sehr geringen Konzentrationen im Wasser vorhanden, üblicherweise im Bereich von *wenigen Nanogramm* (sprich: Milliardstel Gramm) pro Liter. Einige Geruchsstoffe können bereits in diesem Konzentrationsbereich wahrgenommen werden.

In der Forschung und der Praxis finden starke Bestrebungen statt, ein besseres Verständnis über die Bildungswege von Geruchsstoffen, deren Eigenschaften und auch die analytischen Möglichkeiten zur Messung zu gewinnen. Während weltweit gesehen Geruchsprobleme mehrheitlich aus Oberflächengewässern stammen und mit geeigneten Massnahmen im Gewässerschutz (Limitierung des Algenwachstums durch reduzierte Nährstoffzufuhr) und einer Optimierung der Trinkwasseraufbereitung minimiert werden können, treten in der Schweiz selten grossflächige Geruchsprobleme auf. Dies deshalb, weil die *Schweizer Seen*, die für Trinkwasserzwecke genutzt werden, generell über eine gute Wasserqualität verfügen und somit bereits im Rohwasser tiefe Geruchsstoffkonzentrationen vorliegen. Ausserdem werden sowohl gelöste als auch partikuläre Stoffe

durch die *mehrstufige Aufbereitung* nahezu vollständig eliminiert [1].

Trotzdem gibt es auch in der Schweiz mit dem Wasser verbundene Geruchsprobleme. Diese sind in erster Linie auf *Kläranlagen* sowie sensible Stellen im *Trinkwasser-Verteilnetz* zurückzuführen. Dieser Beitrag präsentiert die in diesem Zusammenhang wichtigsten Grundlagen und illustriert die Thematik anhand von Beispielen.

## 2. Geruchsstoffe und ihre Beschaffenheit

### 2.1 Substanzeigenschaften

Die Palette von Geruchsstoffen ist äusserst vielfältig. Alleine aus dem Reich der Algen sind mittlerweile etwa 200 verschiedene Geruchsstoffe bekannt [2]. Aufgrund der Molekülstruktur kann meist nicht vorhergesagt werden, ob und mit welcher Geruchsnote eine Substanz wahrgenommen werden kann. *Zwei Merkmale* sind den Geruchsstoffen aber gemeinsam:

#### a) Flüchtigkeit (Fugazität)

Damit eine Substanz überhaupt mit den Rezeptoren in der Nase interagieren kann, muss sie eine gewisse Flüchtigkeit besitzen, d.h. von der wässrigen Phase in die *Gasphase* wechseln können. Das Gleichgewicht zwischen diesen beiden Phasen ist für jeden Stoff spezifisch und wird über das so genannte *Henry-Gesetz* definiert. Eine mögliche Schreibweise ist:

$$K_H = \frac{C_w}{p_a}$$

mit:

$K_H$  = Henrykonstante (mol/[Liter \* atm])

$C_w$  = Konzentration des Stoffes im Wasser (mol/Liter)

$p_a$  = Konzentration des Stoffes in der Luft (hier ausgedrückt durch den Partialdruck in atm)

---

---

Gut wasserlösliche Substanzen haben gemäss obiger Schreibweise eine grosse Henrykonstante, flüchtige Substanzen eine entsprechend kleinere. *Verschiedene Faktoren* beeinflussen die Flüchtigkeit, wie z.B.:

- *Temperatur* (höhere Flüchtigkeit bei höheren Temperaturen)
- *Salzgehalt* (im Allgemeinen erhöhte Flüchtigkeit bei höherem Salzgehalt – «Aussalzeffekt»)
- *pH des Wassers*: Für den Gasaustausch relevant sind ungeladene (neutrale) Spezies, da geladene (ionische) Spezies sehr gut wasserlöslich sind. Der pH-Wert ist daher ein wichtiger Parameter, um die Flüchtigkeit von dissoziierenden Substanzen zu beurteilen (*Kasten 1, Abb. 1*).

#### b) Interaktion mit dem Geruchssinn

Damit eine Substanz auch als Geruchsstoff wahrgenommen werden kann, muss sie mit den in der Nase angeordneten Sinneszellen interagieren. Im Vergleich zum Geschmackssinn ist der Geruchssinn ungleich komplexer. In der Nase befinden sich mehrere Millionen (und bis zu 1000 verschiedenartige) *Rezeptorzellen*, welche die Reize über das olfaktorische System ans zentrale Nervensystem weiterleiten. Wie die Erregung der Sinneszellen erfolgt, ist nicht genau bekannt. Man geht jedoch davon aus, dass die Erregung analog zum *Schlüssel-Schloss-Prinzip* erfolgt: Passt ein Geruchsmolekül zur Rezeptorstruktur, wird der Geruchsreiz ausgelöst. Die eigentliche Geruchswahrnehmung erfolgt schliesslich aufgrund der gesamten Antwort der Rezeptoren, in anderen Worten: Verschiedene gleichzeitig vorhandene Geruchsstoffe lösen mehrere Signale aus, werden aber als ein (Misch)geruch wahrgenommen. Daneben beeinflusst auch die Konzentration eines Geruchsstoffes dessen Wahrnehmung stark. Es gibt nicht wenige Stoffe, die in geringen Konzentrationen angenehm riechen, höher konzentriert aber als unangenehm empfunden werden. Auf diese Weise kann der Mensch – zumindest theoretisch – Tausende verschiedener Gerüche unterscheiden. Im Vergleich zu den anderen menschlichen Sinnen ist die Geruchswahrnehmung wesent-

lich ausgeprägter begleitet von einer emotionalen Bewertung. Ob ein Geruch als angenehm oder unangenehm empfunden wird, hängt stark von subjektiven Faktoren ab wie zum Beispiel bestimmte mit einem Geruch verknüpfte Erinnerungen. Mit Messgeräten kann man deshalb zwar Geruchsintensitäten und allenfalls auch einzelne Geruchsstoffe messen, nicht aber auf die von der Bevölkerung empfundene Geruchsbelastung selbst schliessen.

#### 2.2 Stoffklassen und Bildungswege

Geruchsprobleme können sowohl einen natürlichen Hintergrund haben als auch anthropogen beeinflusst sein. *Abbildung 2* gibt eine Übersicht über die wichtigsten Quellen von Geruchsstoffen, die in der Folge vorgestellt werden.

##### a) Algen-VOCs (*Volatile Organic Carbons*)

Darunter sind flüchtige Stoffe zu verstehen, die als Stoffwechselprodukte, Pheromone oder Abwehrstoffe gegen Frassfeinde von Algen in Oberflächengewässern gebildet werden. Mittlerweile sind über 200 algenbürtige Geruchsstoffe beschrieben worden, welche in vielen Regionen der Welt die Wasserversorgungen vor grosse Probleme stellen [2]. Die bekanntesten Vertreter sind die beiden terpenartigen Stoffe *Geosmin* und *2-methylisoborneol* (MIB) (*Abb. 3*). Daneben existieren weitere potente algenbürtige Geruchsstoffe, meist in der Form von Aldehyden, Ketonen oder Alkoholen [3]. Die Bildungswege und die steuernden Umweltfaktoren sind für viele dieser Substanzen immer noch Gegenstand der wissenschaftlichen Forschung.

Aus der wissenschaftlichen Literatur ist bekannt, dass ein bedeutender Anteil der Geruchsstoffe in Oberflächengewässern nicht gelöst vorkommt, sondern in *Algenzellen* gebunden (d.h. partikulär) vorliegt. Dieser Befund konnte auch in drei Schweizer Seen (Zürichsee, Greifensee und Vierwaldstättersee) bestätigt werden [4]. Während gelöste

---

---

Geruchsstoffe für eine mehrstufige Seewasseraufbereitung kein Problem darstellen sollten, haben partiell gebundene Stoffe das Potenzial, einen Teil der Aufbereitung unbeschadet zu überstehen und somit in möglicherweise wahrnehmbaren Konzentrationen ins Reinwasser zu gelangen. Diese Thematik wird weiter hinten detaillierter ausgeführt.

#### b) Mikrobielle Abbau- und Transformationsprodukte

Viele Verbindungen werden im Zuge von mikrobiologischen Vorgängen nur leicht in der Struktur verändert, was aber grosse Auswirkungen auf die Geruchswahrnehmung haben kann. Ein Beispiel ist die Bildung von 2,4,6-Trichloranisol (TCA). Dabei handelt es sich um einen der potentesten Geruchsstoffe überhaupt, welcher durch seinen moderigen Geschmack schon manchen Wein- und Trinkwasserkonsum beeinträchtigt hat. Seine Geruchsschwelle liegt unter 1 ng/l (im Vergleich dazu hat das strukturell nur geringfügig anders aufgebaute 2,4,6-Trichlorphenol (TCP) eine millionenfach höhere Geruchsschwelle). Die Bildung von Trichloranisol im Trinkwasser ist in *Abbildung 4* aufgezeigt und wird in *Kasten 2* beschrieben.

Neben dem Trinkwasser-Verteilnetz ist der mikrobielle Bildungsweg von Geruchsstoffen insbesondere auch für die *Siedlungsentwässerung* von Bedeutung. Die meisten Geruchsstoffe im Abwasser werden nämlich durch anaeroben Abbau von geruchslosen Vorläuferstoffen (v.a. Kohlenhydrate und Aminosäuren) gebildet. Auf diesem Weg entstehen unter anderem flüchtige Fettsäuren (z.B. die Buttersäure), stickstoffhaltige Verbindungen (v.a. Ammoniak, Amine, Indol und Skatol) sowie schwefelhaltige Verbindungen (Sulfide und Mercaptane). Insbesondere

die beiden Gase Ammoniak (NH<sub>3</sub>) und Schwefelwasserstoff (H<sub>2</sub>S), die beide nur in einem bestimmten pH-Bereich flüchtig sind (*Abb. 1*), zeichnen sich für viele Geruchsbelästigungen im näheren Umkreis von Kläranlagen verantwortlich.

#### c) Oxidationsprodukte aus der Wasserbehandlung

Neben der grossen Palette von Geruchsstoffen (mikro-)biologischen Ursprungs gibt es auch einige, die während den Behandlungsschritten in der Wasserreinigung bzw. -aufbereitung gebildet werden. Als Oxidationsprodukte entstehen aus der Reaktion von organischen Substanzen mit Sauerstoff, Ozon oder Chlor Aldehyde, Ketone, Alkohole sowie chlorierte organische Verbindungen. In diesem Zusammenhang sind vor allem die *Chloramine* im Badewasser hervorzuheben, welche für den typischen Schwimmbadgeruch verantwortlich sind. Sie entstehen bei der Reaktion von freiem Chlor mit stickstoffhaltigen Vorläufersubstanzen (v. a. Harnstoff).

#### d) Anthropogene Einträge

Für Geruchsprobleme im Zusammenhang mit Wasser meist weniger bedeutend sind schliesslich *anthropogene Einträge* aus dem Siedlungsgebiet. Es gibt aber vereinzelte *Industrieprodukte* (Lösungsmittel, Pestizide etc.) oder im Haushalt eingesetzte *Chemikalien* (z.B. Mooschusverbindungen in Waschmitteln), die für Geruchsbelästigungen verantwortlich gemacht werden konnten.

### 3. Analyse

**B**islang wurden Geruchsprobleme vor allem *sensorisch* angegangen. In diesem Ansatz versuchen trainierte Spezialisten, durch *Riechen* und *Schmecken* organoleptische Informationen über die Wasserprobe zu erhalten. In einer solchen Analyse kann zwar der sensorische Gesamteindruck einer Probe erfasst werden, jedoch selten einzelne Geruchsstoffe identifiziert oder eine zuverlässige Quantifizierung durchgeführt werden. Da dieser rein sensori-

---

---

sche Ansatz also stark von *subjektiven Faktoren* abhängig und ausserdem sehr aufwändig ist, eignet er sich nur bedingt, komplexen Geruchsproblemen auf den Grund zu gehen.

Trotzdem bringt die Sensorik auch *Vorteile* mit sich, die man mit einem klassischen analytischen Verfahren kombinieren kann. Dieser Ansatz wird denn auch bereits erfolgreich in der Aroma- oder Parfümindustrie eingesetzt. Dabei werden die flüchtigen Stoffe zuerst selektiv auf einem Trägermaterial angereichert, z.B. auf einer SPME-Faser (SPME = *Solid Phase Micro Extraction*). Anschliessend werden die Stoffe chromatographisch getrennt und parallel durch ein *Massenspektrometer* (für die Identifikation und Quantifizierung) und die menschliche Nase an einem *Olfaktometer* (qualitative Information) analysiert (*Abb. 5 und 6*). Dadurch ist man in der Lage, auch in komplexen Umweltproben (wie z.B. Algenaufschlüssen) selektiv Geruchsstoffe bis zu einer Konzentration von  $1 \text{ ng } \ell^{-1}$  zu detektieren und zu quantifizieren [4].

#### 4. Geruchsentfernung

Nebst Massnahmen an der Quelle, welche darauf abzielen, der Entstehung von Gerüchen vorzubeugen, können bereits vorhandene Geruchsstoffe auch mit *technischen Massnahmen* beseitigt werden. Wie bei der zielgerichteten Analytik helfen Kenntnisse über die Eigenschaften der Geruchsstoffe beim Prozessdesign.

##### 4.1 Trinkwasseraufbereitung

Es gibt eine ganze Palette von Verfahren, welche einzeln oder in Kombination in der Wasseraufbereitung eingesetzt werden. Die gängigen Verfahren sind zwar nicht primär darauf ausgerichtet, Geruchsstoffe zu entfernen, dennoch lassen sich mit den bestehenden Technologien auch diesbezüglich gute Ergebnisse erzielen. Für die Elimination von im Wasser gelösten Geruchsstoffen hat sich insbesondere die Kombination von Ozon und Aktivkohle bewährt [7, 8].

*Ozon* bringt den Vorteil gegenüber anderen Oxidationsmitteln (wie Chlor oder Chlordioxid) mit, dass Spurenstoffe nicht nur direkt mit Ozon, sondern auch mit *Sekundäroxidan-*

*tion* (v.a. OH-Radikale), welche beim Ozonzerfall entstehen, reagieren können und sich somit eine wesentlich bessere Eliminationsleistung erzielen lässt [9].

Die *Aktivkohle* schliesslich wirkt in zweierlei Hinsicht als Barriere für die Geruchsstoffe. Einerseits als *Adsorptionsmaterial*, das selbst nach jahrelangem Einsatz und somit in beladenem Zustand immer noch in der Lage ist, Geruchsstoffe herauszufiltern. Dies liegt an der relativ hohen Affinität der Geruchsstoffe gegenüber der Aktivkohle. Andererseits wirkt die Kohle mit zunehmendem Alter auch als *Biofilter*, sprich: Mikroorganismen, welche die Kohlenoberflächen besiedeln, können einen Teil der organischen Verbindungen für ihren Stoffwechsel nutzen und somit abbauen. Ähnliche Effekte wurden auch für *Sandfilter* beschrieben. *Untersuchungen* in den Seewasserwerken am Zürichsee zeigten, dass neben den gelösten auch die partikulären, d.h. in den Zellen des Phytoplanktons vorliegenden Geruchsstoffe, während der Aufbereitung effizient aus dem Oberflächenwasser entfernt werden. Betrachtet auf die ganze Aufbereitungskette leisten die Filterstufen (Sandfilter und Aktivkohle) den grössten Beitrag. Unterschiede zwischen den einzelnen Werken sind in erster Linie auf das Vorhandensein einer vorgeschalteten Filtrationsstufe (Schnellfilter) zurückzuführen, welche einen Grossteil des Phytoplanktons entfernt, bevor es in die Ozonkontaktkammer und dort zu einer allfälligen Freisetzung von partikulären Stoffen kommt. Der Einsatz der Ozonung als erste Verfahrensstufe ist aber in Bezug auf die Entfernung von Geruchsstoffen keine schlechtere Wahl, da die freigesetzten Stoffe im nachfolgenden Filter (Aktivkohle) ebenfalls entfernt werden. Gerade in modernen Anlagen mit vereinfachten Verfahrensketten basierend auf Membranfiltration könnte sich ein Ausfall eines dieser tragenden Anlagenelemente (Ozonung oder Aktivkohle) aber im

---

---

Reinwasser bemerkbar machen, da die üblicherweise eingesetzten Ultrafiltrationsmembranen für die kleinen Geruchsstoffmoleküle keine Barriere darstellen.

#### 4.2 Siedlungsentwässerung

Zur Verringerung der Geruchsemissionen aus dem Abwasser ist insbesondere die Fassung der Abluft (*Kapselung*) mit anschliessender Reinigung vielversprechend. Dabei können *biologische* (Biofilter, Biowäscher), *chemische* (Wäscher, Verbrennung, Ozon) sowie *physikalische* Verfahren (Aktivkohlefilter) zur Anwendung kommen [10].

Alternativ kann die Bildung der Geruchsstoffe auch bereits an der Quelle angegangen werden, etwa indem anaerobe Verhältnisse vermieden werden (z.B. durch Zugabe von oxidierenden Chemikalien wie Nitrat/Sauerstoff) oder die kritischen Stoffströme möglichst rasch behandelt werden (z.B. Abfuhr von Fanggütern in der Kläranlage).

#### 5. Fazit

Geruchsstoffe besitzen mit ihrer Flüchtigkeit und ihren sensorischen Eigenschaften spezifische Merkmale, welche man bei der Bekämpfung eines Geruchsproblems ausnutzen kann. Diese Eigenschaften erlauben nämlich eine *zielgerichtete Analyse* und somit die Lokalisierung der Geruchsquelle. Viele Geruchsprobleme lassen sich anschliessend durch Massnahmen auf der Prozessebene zumindest teilweise beheben. Dazu zählen unter anderem der Verzicht auf einen chlorhaltigen Netzschutz im Trinkwasserverteilnetz, verringerte Wasseraufenthaltszeiten oder die Fassung der Abluft im Abwasser. Technisch sind somit viele der beschriebenen Geruchsprobleme lösbar. Da es sich bei Geruchsproblemen in erster Linie um *Akzeptanzprobleme* und weni-

ger um toxikologisch relevante Fälle handelt, ist neben dem technischen Aspekt in erster Linie auch ein gutes *Konfliktmanagement* nötig. Basis dazu bildet eine gute Vertrauensbasis zur Bevölkerung, welche sich nur über eine aktive Kommunikationsstrategie erreichen lässt.

#### Literaturverzeichnis

- [1] Peter, A. (2008): Taste and Odor in Drinking Water: Sources and Mitigation Strategies. Dissertation ETH Zürich. No. 17761. 141 p.
- [2] Watson, S. B. (2003): Cyanobacterial and eukaryotic algal odour compounds: signals or by-products? A review of their biological activity. *Phycologia*, 42 (4), 332–350.
- [3] Suffet, I. H.; Khiari, D.; Bruchet, A. (1999): The drinking water taste and odor wheel for the millennium: Beyond geosmin and 2-methylisoborneol. *Water Science and Technology*, 40 (6), 1–13.
- [4] Peter, A.; Koester, O.; Schildknecht, A.; Von Gunten, U. (2009): Occurrence of Dissolved and Particle-bound Taste and Odor Compounds in Swiss Lake Waters. *Water Research*, 41 (8), 2191–2200.
- [5] Peter, A.; von Gunten, U. (2009): Taste and Odor Problems Generated in Distribution Systems – A Case Study about the Formation of 2,4,6-trichloroanisole. *Journal of Water Supply, Research and Technology: Aqua*, 58 (6), 386–394.
- [6] Montiel, A.; Rigal, S.; Welte, B. (1999): Study of the origin of musty taste in the drinking water supply. *Water Science and Technology*, 40 (6), 171–177.
- [7] Peter, A.; von Gunten, U. (2007): Oxidation kinetics of selected taste and odor compounds during ozonation of drinking water. *Environmental Science & Technology*, 41 (2), 626–631.
- [8] Bolter, M.; Velten, S.; Peter, A.; Hammes, F.; Helbing, J. (2008): Neue Erkenntnisse zur Trinkwasseraufbereitung mittels Aktivkohle. *gwa*, 1, 27–36.
- [9] Lutze, H.; Peter, A.; von Gunten, U. (2007): Wenn das Trinkwasser modrig riecht. *Jahresbericht Eawag*, p. 47.
- [10] Sabo, F. (2007): Technische Verfahren zur Minderung von Geruchsemissionen. *OdorVision*. Rapperswil (Infos: Jean-Marc Stoll, UMTEC, Hochschule für Technik Rapperswil).

#### Keywords

Geruchsstoffe – Geruchswahrnehmung – Wasserversorgung – Siedlungsentwässerung

#### Adresse des Autors

Andreas Peter, Dr. sc. ETH  
Kantonales Labor Zürich  
Fehrenstrasse 15  
CH-8032 Zürich  
Tel. +41 (0)43 244 71 60  
Fax +41 (0)43 244 71 01  
andreas.peter@klzh.ch

---